

# 宇宙用高分子材料の原子状酸素劣化における帯電の影響

## -神戸大学の取り組み-

横田久美子\*, 前田健一、清久慎右、大前伸夫、田川雅人\* (神戸大学)

### Effect of charging on the atomic oxygen-induced erosion -A research project at Kobe University-

Kumiko Yokota\*, Ken-ichi Maeda, Shinsuke Seikyu, Nobuo Ohmae and Masahito Tagawa\* (Kobe Univ.)

Key Words: atomic oxygen, electron, charge up, material degradation, LEO, space environment

#### Abstract

Space environment is complex, and spacecraft surfaces can be simultaneously subjected to bombardment by energetic charged particles, solar ultraviolet radiation, atomic oxygen, and hypervelocity debris and micrometeoroids. Differences between the results of ground-based and on-orbit materials tests are often ascribed to synergism between space environmental factors, which are generally difficult to reproduce in ground tests. In 1997, King et al reported that the yield of volatile products formation (primarily CO and CO<sub>2</sub>) by the interaction of hyperthermal (4.8 eV average energy) atomic oxygen with polysulfone and polyimide under charging conditions (AIAA 97-3901). When the target was exposed simultaneously to atomic oxygen and high-energy electron beams, the increase in reaction yield was clearly observed compared to atomic oxygen exposure alone. They concluded that this phenomenon was due primary to target charging. The research project, which investigates the relationship between surface charging and atomic oxygen-induced reaction, is under planning at Kobe University using a laser detonation atomic oxygen beam source and a quartz crystal microbalance. The purpose of this project is to clarify the detail of this phenomenon quantitatively. The overview of this project and preliminary results obtained are presented herein.

#### 1. はじめに

低地球軌道における宇宙環境としては、真空、紫外線、温度サイクル、放射線、プラズマ、デブリ等、多種多様な要因を挙げることができる。原子状酸素は宇宙用高分子材料に最も大きな影響を与える環境要因の一つであるが、軌道上における宇宙用材料の質量減少は単に原子状酸素のフラックスやエネルギーのみによるものではなく、前記の全ての環境要因を反映したものとなる。このように複数の環境要因が同時に材料に影響を与える場合には、その総合的な影響は個々の要因による影響の線形和にはならない。これが複合照射効果あるいはシナジーと呼ばれる現象であり、宇宙環境下における材料の劣化挙動の理解と予測を困難にしている。

一例として、レーザーデトネーション原子状酸素発生装置を用いて宇宙環境と同じ 5eV の並進エネルギー

で原子状酸素がポリイミドに衝突し、ガス化反応が生じる場合には温度依存性が発現せず、その活性化エネルギーは  $10^{-4}$  eV という極めて小さい値になることが見出されている[1]。さらに、原子状酸素の運動エネルギーが減少するとともに温度依存性が大きくなることから、これが軌道上フライト実験とプラズマアッシャーによる地上試験結果の不一致の原因であることも指摘されている[2]。これは運動エネルギーを有する原子状酸素と温度との複合効果である。

また、最も代表的な複合照射効果の例は原子状酸素と紫外線である。最近の定量的な研究の結果からは、原子状酸素と 172 nm の単一波長真空紫外線の複合照射においては真空紫外線の相対強度により質量減少レートが増大することが明らかにされている[3]。これは原子状酸素単独によるガス化反応プロセスに紫外線による表面酸化物の脱離プロセスが加わるた

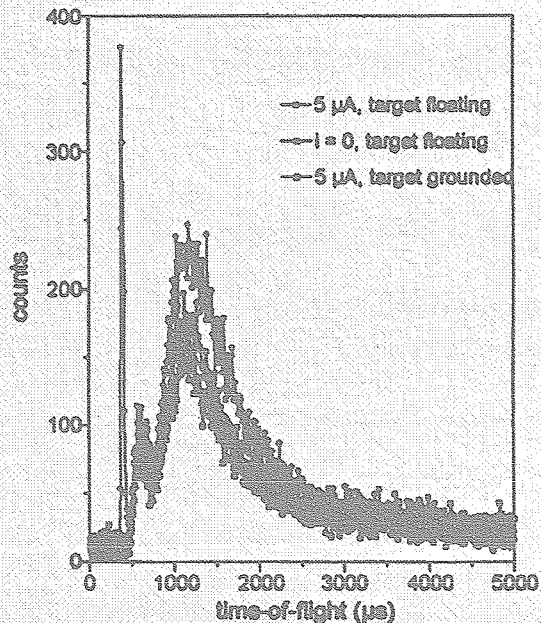


Fig.1 Effect of target grounding on the reactive products signal under simultaneous atomic oxygen and electron beam exposures [5].

めであり、Norrish Type 1 等に代表される純粋にフォトケミカルな脱離プロセスによるものと考えられている [4].

一方、ポリイミド等の絶縁性高分子に紫外線が照射されると、光電子放出により表面帯電が誘起され、数百から数千ボルトの表面帯電が生じることが知られて

いる。このような表面帯電現象は放電を誘起し、衛星の故障の原因になることから、これまでも精力的な研究がなされてきた。表面帯電が誘起する放電は突発的な故障を引き起こす他に、原子状酸素によるエロージョンを増大させるとの報告が King らによりなされている[5]。2002年に開催された第5回飛翔体環境研究会で田川により研究紹介が行なわれたように[6]、彼らはポリサルフォン薄膜に原子状酸素を照射し、同時に電子線照射、あるいはバイアス電圧印加を行ない表面から脱離する CO、CO<sub>2</sub> のピーク強度を測定している。一例として、5 µA の電子線を照射した場合の CO<sub>2</sub> の生成スペクトルを Fig. 1 に示す。ガス化反応により生成した CO<sub>2</sub> 量は試料基板を接地するか、あるいはフロートするかによってスペクトルが異なることが明らかにされている。試料をフロートした場合に CO<sub>2</sub> の生成量が增大することから、原子状酸素と電子線の複合照射効果は電子線による直接的な反応ではなく、試料の帯電により CO<sub>2</sub> の生成反応の促進が生じたことが示唆されている。その証拠として、試料にバイアス電圧を印加し、電子線を照射しない状態での CO<sub>2</sub> の飛行時間スペクトルを測定した結果、-900 V を印加した場合の飛行時間スペクトルは 10 kV の電子線を 5 µA 照射した場合とほぼ同じスペクトルが得られることが明らかになった。さらに、正電圧を印加した場合の方が CO<sub>2</sub> の信号強度が大きく、反応生成物の生成が促進されていることが明らかにされている (Fig. 2)。

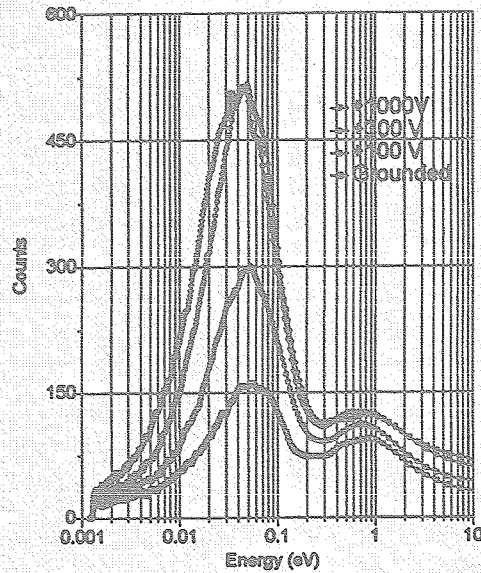
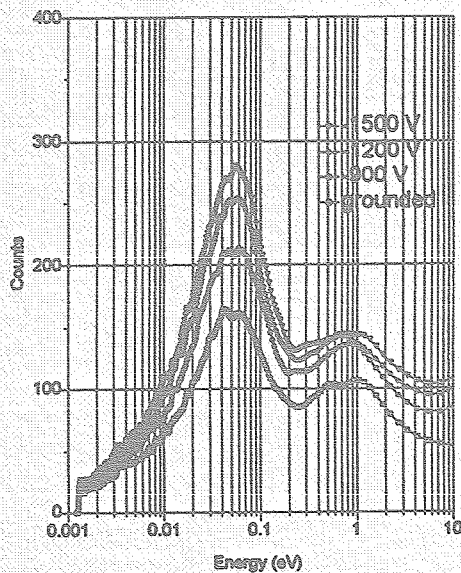


Fig.2 Effect of sample bias voltage to the reactive products signal under atomic oxygen beam exposures. Left and right panels show the results of negative and positive bias. Positive bias voltage gives greater influence than the negative bias voltages [5].

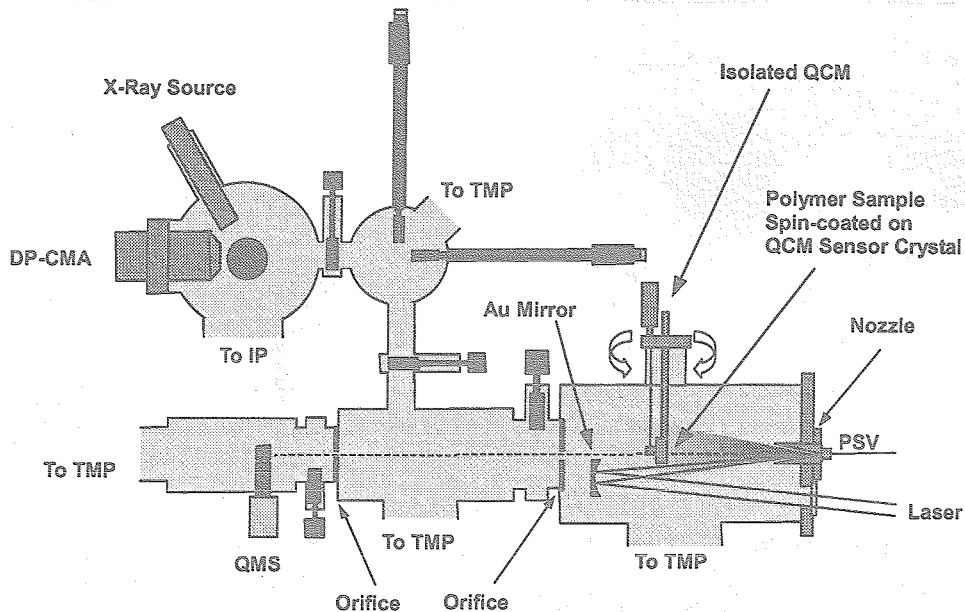


Fig.3 Schematic drawing of the space environmental simulation facility with laser detonation atomic oxygen beam source at Kobe University. An electrically isolated QCM was developed and attached to the atomic oxygen source chamber.

King らにより報告されているこのような研究結果は表面帯電が宇宙用材料へ与える新たな長期的な問題の提起であるが、残念ながら未だ十分な定量的な解析には至っていない。

King らにより観測された帯電による原子状酸素のエロージョンレート増大はポリサルフォン以外の高分子材料でも一般的な現象なのであろうか。もし、同様の現象がポリイミドでも観測された場合、軌道上曝露試験の原子状酸素フルーエンス測定用モニター材と

して用いられているポリイミドの質量減少は表面帯電の影響を反映していることになり、原子状酸素エロージョン解析に新たに表面帯電の効果を考慮する必要が生じてくる。

そこで、本研究グループでは横田、田川を中心としてポリイミドの原子状酸素によるエロージョンへ与える表面帯電の効果を定量的に評価しようというプロジェクトを進めている。本講演ではそのプロジェクトの概要紹介と、これまでに得られた予備的な実験結果について報告する。

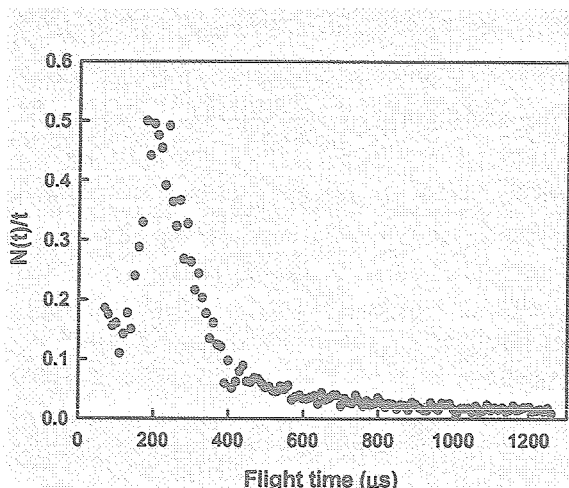


Fig.4 Typical time of flight spectrum of atomic oxygen in the beam. Average translational energy of atomic oxygen is analyzed to be 4.85 eV.

## 2. 実験装置および試料

本実験は神戸大学に設置されている2台のレーザーデトネーション原子状酸素発生装置のうちの1台を用いて行われた(Fig. 3)。この装置はパルス動作の炭酸ガスレーザーとピエゾバルブを組み合わせ高エネルギー原子状酸素ビームを発生させることができる[7, 8]。ビームの診断は装置に取り付けられた四重極質量分析管を検出器にもつ飛行時間測定装置により行われている。代表的な原子状酸素ビームの飛行時間スペクトルをFig. 4に示している。これより実験に用いた原子状酸素ビームの並進エネルギーは約5 eVであることがわかる。試料位置における原子状酸素フラックスは水晶振動子マイクロバランス(QCM)上のAg薄膜の酸化膜形成量から原子状酸素の反応効率を0.62として約 $1.7 \times 10^{15}$  atoms/cm<sup>2</sup>/sと見積もられた

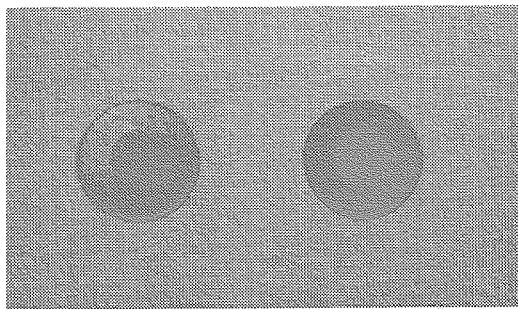


Fig.5 Photograph of the spin-coated polymer samples on QCM crystals. Left: polysulfone-coated QCM, Right: polyimide-coated QCM,

[1].

実験に用いた高分子は QCM 上にスピコートされた PMDA-ODA ポリイミドとポリサルフォンである。QCM を用いることにより高分子の質量変化を原子状酸素照射中にその場測定することができる。PMDA-ODA ポリイミドとしては東レデュボン社の Semicofine SP-510 を 12000rpm でスピコートした後、窒素中において 150℃、300℃でキュアを施すことにより、約 0.1ミクロンの膜厚の PMDA-ODA 薄膜を形成した。ポリサルフォン試料は平均分子量 20,400 の試薬ペレットをジメチルホルムアミドにより加熱溶解し、QCM 上に滴下しスピコートした後、溶媒を蒸発させポリサルフォン薄膜を形成した。これら QCM 上に形成された高分子薄膜試料の写真を Fig. 5 に示す。

QCM を用いて帯電実験を行なう上で問題になるのは、通常 QCM は薄膜デポジション時のモニタリングに用いるため、成膜時におけるイオン等の高エネルギー粒子の入射によるスパッタリング効果を避けるため、

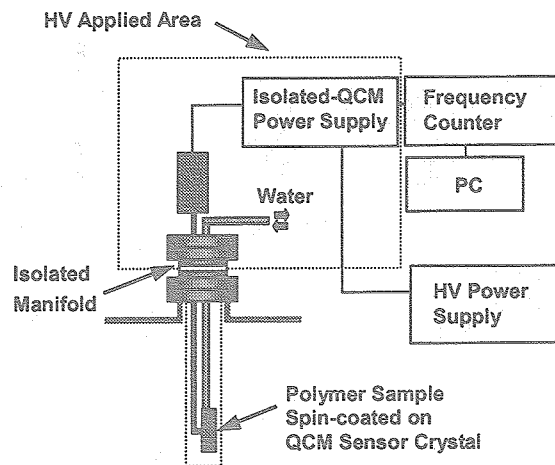


Fig.6 Schematics of the isolated QCM specially designed for this experiment. The sample polymer film and QCM sensor head were both biased by the HV power supply.

常に接地された状態で使用することが前提であり、このため市販の QCM はすべて今回高分子薄膜を形成した測定面が真空チャンバーに接地されていることである。このため、本実験のように表面帯電状態を模擬するために測定面にバイアス電圧を印加するには、市販の QCM に改造を施し、絶縁型 QCM を新たに作製する必要がある。そこで本実験では QCM を絶縁フランジにより真空チャンバーから絶縁するとともに、特殊な電源回路を採用することにより、最大 2000V までのバイアスを印加した状態での QCM の発振が可能となるシステムを実現した。本システムの基本構成を Fig. 6 に示す。本システムを用いることにより QCM 上に形成した高分子薄膜へ原子状酸素を照射中に任意にバイアス電圧を変化させ、なおかつエロージョンレート

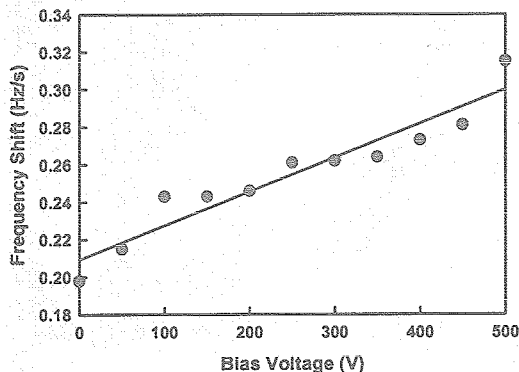
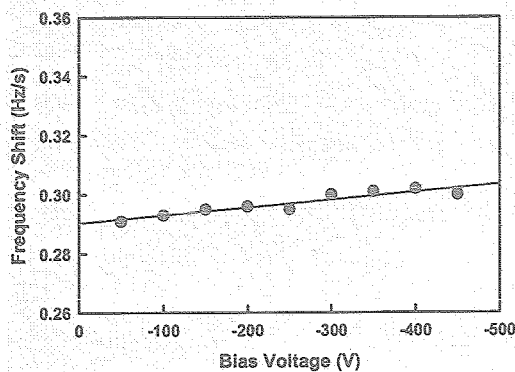


Fig.7 Effect of bias voltages on the polysulfone erosion under atomic oxygen exposures. (a): negative bias, (b): positive bias. Solid lines indicate the linear regression results.

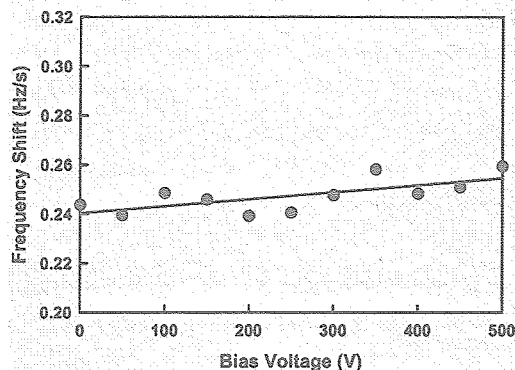
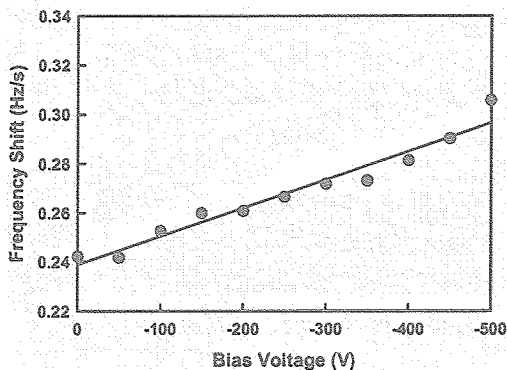


Fig.8 Effect of bias voltages on the polyimide erosion under atomic oxygen exposures. (a): negative bias, (b): positive bias. Solid lines indicate the linear regression results.

をその測定することが可能になった。さらに、本システムでは試料温度を $-20 \sim 130$  °Cまで可変できる上、 $172$  nm の真空紫外線を原子状酸素と同時照射することも可能であり、原子状酸素・紫外線・表面帯電・表面温度に関する複合照射効果の定量的測定をその場測定することが可能である。

### 3. 実験結果

$\pm 500$  V の範囲でバイアス電圧を印加したポリサルフォン薄膜に原子状酸素を照射し、エロージョンレートをその場測定した。実験は原子状酸素を試料に対して垂直入射させ、試料温度を  $38$  度に設定して行なった。Fig. 7 に原子状酸素によるポリサルフォンのエロージョンレートのバイアス電圧依存性を示す。Fig. 7 よりバイアス電圧の上昇と共にほぼ線形的にエロージョンレートが増大すること、また、負電圧よりも正電圧を印加した場合の方が帯電の効果がはるかに大きいことが明らかである。 $+500$  V の印加によりエロージョンレートは約  $65\%$  もの増加を示しており、 $-500$  V 印加時の  $3\%$  よりもはるかに大きな増加を示している。King らの実験結果でも、負電圧印加時に比べ正電圧印加の場合の方が  $300$  V 程度までの低電圧領域で大きな  $\text{CO}_2$  信号強度の増加が観測されており、今回の実験結果は彼らの実験結果と定量的にも一致した傾向を見せていることが確認された[5]。

同様の実験をポリイミドを試料として行なった。その結果を Fig. 8 に示している。ポリイミドの場合にはポリサルフォンとは逆に正電圧を印加した場合よりも負電圧を印加した場合の方がエロージョンレートの増大率が大きく、 $+500$  V 印加時の  $7\%$  に対して  $-500$  V 印加時

には  $25\%$  のエロージョンの増大が観測された。

これらの予備的な結果より高分子が帯電した場合には原子状酸素によるエロージョンレートが増大するのはポリサルフォンに限った現象ではなく、原子状酸素モニター材として広く用いられているポリイミドにおいても認められること、増大率や極性依存性は高分子の材質によって異なることが明らかになった。

### 4. まとめ

本報告で述べた実験結果は未だ予備実験の段階であり、今後さらに詳細な実験を行って定量性を向上させる必要があるが、定性的には原子状酸素による材料劣化においては試料の表面帯電が高分子のエロージョンレートに影響を与えることが確認された。現段階では原子状酸素のエロージョンレートが表面帯電の影響によって増大するメカニズムは解明されていない。しかしながら、試料によって帯電の影響が定性的に異なることから、高分子材料の静電的特性に強く依存する現象であることが推察される。今後、ポリイミドを原子状酸素モニター材として用いる際には宇宙機材料表面の帯電状態を予測、あるいは軽減することが必要であることが示唆された。今後、詳細な実験を行なうことにより、帯電による高分子材料の原子状酸素誘起エロージョン増加のメカニズムに関しても明らかにしてゆく予定である。

### 謝辞

本研究は日本学術振興会科学研究補助金ならびに日本宇宙フォーラム公募地上研究の援助により行なわれたものである。

#### 参考文献

- [1] Yokota K., Tagawa M., Ohmae N., "Temperature dependence in erosion rates of polyimide under hyperthermal atomic oxygen exposures," *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol.40, No.1, 2003 pp.143-144.
- [2] Tagawa M., Yokota K., Kinoshita H., Ohmae N., "Use of quartz crystal microbalance for polymer degradation studies regarding atomic oxygen activities in low earth orbit," *Proceedings of the 9th International Symposium on Materials in a Space*, Noordwijk, The Netherlands, June 16-20, 2003, pp.247-252.
- [3] Yokota K., Seikyu, S., Tagawa, M., Ohmae, N., "A quantitative study in synergistic effects of atomic oxygen and ultraviolet regarding polymer erosion in LEO space environment," *Proceedings of the 9th International Symposium on Materials in a Space*, Noordwijk, The Netherlands, June 16-20, 2003, pp.265-272.
- [4] Yokota K., Tagawa M., Ohmae N., "Effect of relative intensity of 5 eV atomic oxygen and 172 nm vacuum ultraviolet in the synergism of polyimide erosion," *High Performance Polymers*, Vol.16, 2004 in press.
- [5] King, T., Wilson, W., "Synergistic Effects of Atomic Oxygen with Electrons," *AIAA Defense and Space Programs Conference and Exhibit*, Huntsville, AL, 1997, AIAA 97-3901.
- [6] 田川雅人、横田久美子、"原子状酸素と電子線の複合照射効果について"、第5回宇宙飛行体環境研究会報告書、筑波宇宙センター、November 29, 2002, pp.55-58.
- [7] Tagawa M., Yokota K., Ohmae N., Kinoshita H., "Effect of ambient air exposure on the atomic oxygen-exposed Kapton films," *Journal of Spacecraft and Rockets*, Vol.39, No.3 (2002) 447-451.
- [8] 田川雅人、"低軌道宇宙環境における材料劣化現象とその地上シミュレーション"、*真空*、Vol.44, No.5 (2001) pp.506-511.

---

#### \*Corresponding Authors

〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1  
神戸大学 工学部 機械工学科  
TEL & FAX: 078-803-6126  
Email: yokota@mech.kobe-u.ac.jp  
tagawa@mech.kobe-u.ac.jp